

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-48962
(P2000-48962A)

(43)公開日 平成12年2月18日(2000.2.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-225312

(22)出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB14 AB18
BB01 BB06 CA01 CA02 CA04
CA05 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、量産性が高く、低コスト化が可能であり、さらには、発光効率が高く、輝度の高い有機EL素子を提供する。

【解決手段】 本発明の有機EL素子は、基板上に、ホール注入電極と、1種以上の有機層と、電子注入電極とを順次有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機のホール注入層を有し、前記ホール注入層が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムおよび炭化ゲルマニウムのいずれか1種以上を含有し、前記ホール注入層の前記有機層に接する膜表面がプラズマ処理されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、ホール注入電極と、1種以上の有機層と、電子注入電極とを順次有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機のホール注入層を有し、前記ホール注入層が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムおよび炭化ゲルマニウムのいずれか1種以上を含有し、前記ホール注入層の前記有機層に接する膜表面がプラズマ処理されたものである有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】 有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また、蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】 ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドープ酸化インジウム（ITO）透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている（特開昭63-295695号等）。

【0005】 しかし、例えばN, N, N', N'-テトラキス（-m-ピフェニル）-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層をITO透明電極上に直接形成した場合、テトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剥離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】 このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDA TA）を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている（特開平4-308688号等）。しかしながら、例えば4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。

【0007】 有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、上記の4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等、有機材料の耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。また、これらの有機材料が劣化したり、その界面における物性が悪化してくると、リークが発生したり、ダークスポットと称する非発光領域が発生、拡大したりして、表示品質を著しく損ねてしまう。

【0008】 さらに、ホール注入層等に使用される有機材料は比較的高価である。このため、大盤のディスプレイや、量産品への応用を考えた場合、コストの低減が重要な問題となってくる。

【0009】 これらの問題を解決するために、有機層とホール注入電極との間に有機のホール注入層を設ける代わりに無機のホール注入層を設けることが提案されている。このような無機の注入層としては、例えば炭化ケイ素が知られている。ホール注入層を無機層とすることにより、耐熱性が向上し、素子の寿命や耐候性を向上させることができる。また、比較的高価な有機物質と異なり、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらに、無機材料をホール注入層に用いることでITO等のホール注入電極との接続性、接着性も良好になる。また、熱拡散性が良好となり、素子の耐久性や寿命が向上する。しかし、従来の有機のホール注入層を有するものと比べて輝度の点で不十分であった。

【0010】 ところで、有機EL素子は、注入されたホールと電子とが再結合することなく、発光層を通過してしまうことが多く、発光効率が悪いという問題がある。発光効率が悪いと、輝度の低下を招いてしまう。また、一定以上の輝度を得るためには高い電圧をかけなければならず、駆動電圧が高くなるのでリークが発生してしまう。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、量産性が高く、低コスト化が可能であり、さらには、発光効率が高く、輝度の高い有機EL素子を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、以下の本発明により達成される。

【0013】 (1) 基板上に、ホール注入電極と、1種以上の有機層と、電子注入電極とを順次有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機のホール注入層を有し、前記ホール注入層が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムおよび炭化ゲルマニウムのいずれか1種以上を含有し、

前記ホール注入層の前記有機層に接する膜表面がプラズマ処理されたものである有機EL素子。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板上に、ホール注入電極と、1種以上の有機層と、電子注入電極とを順次有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機のホール注入層を有し、前記ホール注入層が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムおよび炭化ゲルマニウムのいずれか1種以上を含有し、前記ホール注入層の前記有機層に接する膜表面がプラズマ処理されたものである。

【0015】本発明では、無機のホール注入層を上記の組成にすることにより、高いホール注入機能が得られる。そして、本発明では、無機のホール注入層の表面をプラズマ処理する。上記の組成のものは、例えば酸素空位のような欠陥が生じやすい。そこで、ホール注入層表面をプラズマ処理することにより、ホールと再結合することなく発光層からホール注入層へ流れる電子が界面でブロックされるので、発光効率がさらに向上し、輝度が高くなる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入層を有する素子と同等以上の輝度が得られる。

【0016】また、本発明の有機EL素子は、有機のホール注入層に代えて無機のホール注入層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、電極との接続性も良好になる。このため、リークやダークスポットの発生が少ない。

【0017】無機のホール注入層は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムおよび炭化ゲルマニウムのいずれか1種以上を含有する。これらは1種を用いても、2種以上を用いてもかまわない。2種以上を用いる場合、その量比は任意である。

【0018】酸化物の場合、プラズマ処理前の組成を $(Si_{1-a}Ge_a)O_b$ と表したとき、

$0 \leq a \leq 1$ 、

$0.2 \leq b \leq 1.8$ 、さらには $0.4 \leq b \leq 1.7$ であることが好ましい。bがこれより大きいても小さくてもホール注入能は低下してくる。

【0019】窒化物の場合、プラズマ処理前の組成を $(Si_{1-a}Ge_a)N_c$ と表したとき、

$0 \leq a \leq 1$ 、

$0.2 \leq c \leq 1.2$ 、さらには $0.5 \leq c \leq 1.1$ であることが好ましい。cがこれより大きいても小さくてもホール注入能は低下してくる。

【0020】炭化物の場合、プラズマ処理前の組成を $(Si_{1-a}Ge_a)C_d$ と表したとき、

$0 \leq a \leq 1$ 、

$0.1 \leq d \leq 0.9$ 、さらには $0.3 \leq d \leq 0.8$ であることが好ましい。dがこれより大きいても小さくてもホール注入能は低下してくる。

【0021】ホール注入層はこれらケイ素および/またはゲルマニウムの酸化物、窒化物、炭化物の2種以上の混合物でもよく、その場合、その割合は任意である。

【0022】無機のホール注入層には、他に、Hや、スパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計10at%以下含有していてもよい。

【0023】なお、ホール注入層全体の平均値としてこのような組成であれば、膜厚方向に濃度勾配をもっているともよい。

【0024】無機のホール注入層は、通常、アモルファス状態である。

【0025】無機のホール注入層の厚さは、0.5~20nm、特に1~10nmであることが好ましい。ホール注入層がこれより薄くても厚くても、ホール注入が十分には行われなくて輝度が低下してくる。

【0026】発光光をホール注入電極側から取り出す構成の場合、ホール注入層の発光光の透過率は、50%以上、特に80%以上であることが好ましい。発光光の透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなってくる。

【0027】無機のホール注入層は、プラズマCVD法、スパッタ法で成膜することができるが、RFスパッタ法で成膜することが好ましい。

【0028】スパッタ法では、ターゲットとしては、通常、ホール注入層の組成と同じものを用いる。成膜されるホール注入層の組成はターゲットとほぼ同じものが得られる。

【0029】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.5~5Paの範囲が好ましい。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、濃度勾配を有するホール注入層を容易に得ることができる。

【0030】スパッタガスには、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0031】また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、酸化物を形成する場合、 O_2 、CO等が挙げられ、窒化物を形成する場合、 N_2 、 NH_3 、NO、 NO_2 、 N_2O 等が挙げられ、炭化物を形成する場合、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、CO等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】スパッタ法としては、RF電源を用いた高周波スパッタ法を用いても、DCスパッタ法を用いてもよいが、RFスパッタ法が好ましい。成膜レートは0.5~10nm/minの範囲が好ましい。

50 【0033】そして、本発明では、ホール注入層を成膜

後、有機層を成膜する前に、その表面をプラズマ処理することが好ましい。表面をプラズマ処理することによって、電子のブロッキング機能が向上し、さらに発光効率が高くなり、より高輝度になる。

【0034】プラズマ処理は、DCプラズマでもよいが、RFプラズマを用いることが好ましい。

【0035】用いる処理ガスとしては、Oを含むガス、例えば、酸素、酸化窒素、一酸化炭素等が挙げられ、中でも、酸素を用いることが好ましい。また、ガスにはAr等の不活性ガスを加えてもよい。このような処理ガスでプラズマ処理することにより、ホール注入層表面がO過剰になったり、Oが導入されて電子のブロッキング機能が向上する。

【0036】処理ガスの流量はその種類に応じて適宜決定すればよい。その流量は使用するガスの種類や動作条件などにより異なるが、通常O₂換算で10～500SCCM程度である。動作圧力は、通常0.3～1Pa程度が好ましい。

【0037】高周波誘導コイルに印加される高周波としては、一般に周波数13.56MHz程度、電力0.1～5kW程度の高周波電力が印加されるが、これらに限定されるものではなく、プラズマを発生、維持可能な周波数、電力を与えればよい。

【0038】プラズマ処理の時間としては、1分以上、特に5～20分が好ましい。

【0039】本発明の有機EL素子の構成例を図1に示す。図1に示される有機EL素子は、基板1上に、ホール注入電極2、ホール注入層3、発光層4、電子注入輸送層5、電子注入電極6を順次有する。そして、このホール注入層3の発光層4に接する膜表面がプラズマ処理されている。なお、本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、電子注入輸送層5はなくてもよい。

【0040】ホール注入電極としては、通常、ホール注入電極側から発光した光を取り出す構造であるため、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるようにその材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、特にITO、IZOが好ましい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20wt%、特に5～12wt%が好ましい。In₂O₃に対するZnOの混合比は、1～20wt%、特に5～12wt%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよい。ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、通常、10～500nm程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして、10～30Ω/□（膜厚50～300nm）

n)のITOが挙げられる。実際に使用する場合には、ITO等のホール注入電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

【0041】ホール注入電極は、蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくはIn₂O₃にSnO₂やZnOをドーパしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発光輝度の経時変化が小さい。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、0.1～4W/cm²の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.2～5W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは2～100nm/min、特に5～50nm/minの範囲が好ましい。

【0042】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1～20Pa程度でよい。

【0043】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50at%）、Al・Li（Li：0.01～12at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20at%）等が好ましい。また、特にこれらの酸化物、さらには酸化リチウムを用いることが好ましい。電子注入電極を酸化物とすることにより、ITO等の酸化物であるホール注入電極と対になった酸化物で有機層を囲むようになり、耐性が向上する。電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能であるが、蒸着法が好ましい。

【0044】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。

【0045】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTi

を除く)、Tiまたは窒化チタン(TiN)のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al:90~100at%、Ti:90~100at%、TiN:90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらには5at%以下、特に2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0046】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするべく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0047】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0048】上記電子注入電極、保護電極を蒸着法で形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。

【0049】電子注入電極、保護電極をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。

【0050】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等の中から好適なスパッタ法を用いて成膜すればよい。スパッタ装置の電力と

しては、好ましくはDCスパッタで0.1~10W/cm²、RFスパッタで10~100W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0051】電子注入電極は、マスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングし、これによって、素子分離を行い、所望の発光パターンを得る。

【0052】次に、本発明の有機EL素子に設けられる有機層について述べる。

【0053】発光層は、ホール(正孔)および電子の輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0054】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0055】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレネン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0056】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0057】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0058】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜

鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5, 7-ジブプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0059】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II) 40、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II) 40、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラ

ト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0060】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0061】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0062】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層におけるドーパントの含有量は、ホール注入輸送性化合物と電子注入輸送性化合物との合計量に対して0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0063】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度

を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0064】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物

(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0065】ホール注入輸送性の化合物としては、強い

蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0066】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上

を併用してもよい。

【0067】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0068】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0069】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させ

てコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0070】特に発光層として好ましいものに、8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物に、ルブレン、クマリン等の蛍光物質をドーパした混合層が挙げられる。8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物との混合比は上記の範囲内であることが好ましい。ルブレン等のドーピング蛍光物質は、この混合層に対し、0.01~20mol%であることが好ましい。

【0071】本発明の有機EL素子は、必要に応じて有機の電子注入輸送層を設けてもよく、有機のホール輸送層を設けてもよい。

【0072】ホール輸送層は、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0073】ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0074】ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10~10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0075】また、ホール輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0076】ホール輸送層を2層以上設層する場合は、ホール輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール輸送層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0077】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0078】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0079】有機EL構造体各層を成膜した後に、SiO_x等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0080】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防いだり、機械的ダメージから保護するために、素子上に封止板を設けることが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂等を用いて接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にない

が、通常0.1ppm程度である。

【0081】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、SiO₂バリアーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0082】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常1μm程度である。

【0083】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0084】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0085】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0086】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂な

どを用いることができる。

【0087】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0088】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0089】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0090】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0091】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0092】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）・ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0093】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0094】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0095】有機層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1 μ m以下の均質な薄膜が得られる。

【0096】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0097】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場

合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0098】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0099】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0100】＜実施例1＞コーニング社製7059ガラス基板上に、スパッタ法でITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターニングした。このITO透明電極が形成されたガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、UV/O₃洗浄した。

【0101】次いで、SiO₂をターゲットとして、RFスパッタ法により、無機ホール注入層を成膜速度1nm/minで、2nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccm、O₂10sccmで、動作圧は0.5Paとした。また、投入電力は周波数13.56MHzで100Wとした。成膜したホール注入層の組成は、SiO_{1.7}であった。

【0102】そして、処理ガスにO₂100sccmを用いて、ホール注入層表面を10分間プラズマ処理した。このとき、プラズマ発生用の交流電力は、周波数13.56MHzで2kWとし、動作圧力は0.5Paとした。ESCA(X線光電子分光法)で測定したところ、プラズマ処理しないものよりもホール注入層表面はO過剰になっていた。

【0103】次に、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧し、N, N, N', N'-テトラキス(m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)と、ルブレンをとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD:Alq3=1:1(重量比)、この混合物に対してルブレンを0.5mol%とした。

【0104】次いで、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0105】そして、減圧を保ったまま、AlLiを蒸着速度0.2nm/minで、5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とした。

【0106】さらに、減圧を保ったまま、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl配線電極を200nmの厚さに成膜した。このとき、スパッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲッ

トの距離は90 μm とした。

【0107】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

【0108】作製した本発明の有機EL素子を10 mA/cm^2 の定電流駆動した。その結果、本発明の有機EL素子の輝度は700 cd/m^2 であった。また、従来の有機ホール注入輸送層を有する有機EL素子よりも長寿命であった。また、リークの発生も、ダークスポットの発生も見られなかった。

【0109】＜比較例1＞ホール注入層の表面を O_2 プラズマ処理しなかった他は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

【0110】そして、この有機EL素子を実施例1と同様に10 mA/cm^2 の定電流駆動し、輝度を測定したところ、プラズマ処理をした本発明のものよりも輝度が低かった。

【0111】＜実施例2＞無機ホール注入層の組成を $\text{GeO}_{1.8}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{1.8}$ 、 SiN_1 、 $\text{GeN}_{0.9}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}_{0.9}$ 、 $\text{SiC}_{0.8}$ 、 $\text{GeC}_{0.8}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{C}_{0.7}$ としても、実施例1と同等の輝度

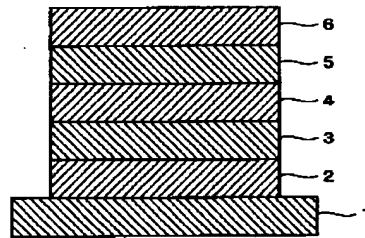
10 【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 ホール注入層
- 4 発光層
- 5 電子注入輸送層
- 6 電子注入電極

【図1】



が得られ、プラズマ処理しないものよりも高輝度が得られた。また、ホール注入層表面はプラズマ処理しないものよりも O 過剰となっていたり、 O が導入されていた。

【0112】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、量産性が高く、低コスト化が可能であり、さらには、発光効率が高く、輝度の高い有機EL素子を実現できる。